

## Sulfonsäuregruppen- und carboxylgruppenhaltige Copolymere

### Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymere von
- (A1) 70 bis 100 mol-% mindestens zweier verschiedener monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuremonomere und
- 10 (A2) 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer nichtionischer Monomere
- die mit
- 15 (B) 5 bis 30 mol-%, bezogen auf die im Copolymer aus den Monomeren (A1) und gewünschtenfalls (A2) enthaltenen amidierbaren funktionellen Gruppen, einer Amino-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkansulfonsäure und/oder eines Salzes davon
- umgesetzt worden sind.
- 20 Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Copolymere und ihre Verwendung als Zusatz zu Wasch-, Reinigungs- und Klarspülmitteln sowie Wasch-, Reinigungs- und Klarspülmittel, die diese Copolymere enthalten.
- Bei der maschinellen Geschirrspülreinigung soll das Spülgut in rückstandsfrei gereinigtem Zustand mit makellos glänzender Oberfläche anfallen. Das Spülgut soll dabei nicht
- 25 nur völlig von Speiseresten gereinigt sein sondern soll auch keine weißlichen Flecken aufweisen, die aufgrund der Anwesenheit von Kalk oder anderen anorganischen und organischen Salzen bei der Eintrocknung von Wassertropfen entstehen.
- 30 Aus diesem Grund setzt man schon seit längerem Klarspüler ein. Der Klarspüler wird dabei im Klarspülgang nach Durchlaufen des üblicherweise aus einem Vorspülgang und einem von Zwischenspülgängen unterbrochenen Hauptspülgang bestehenden Reinigungsprogramms automatisch aus einem Dosiertank in den Innenraum der Geschirrspülmaschine abgegeben und sorgt dafür, daß das Wasser während Klarspül-
- 35 und Trocknungsgang flächig und möglichst vollständig vom Spülgut abfließt.
- Bei den im Markt eingeführten sogenannten 2in1-Geschirreinigern sind Klarspültenside bereits in die Reinigerformulierung integriert. Das Befüllen des Klarspüler-Dosiertanks ist bei Verwendung dieser Produkte nicht mehr erforderlich.
- 40 In modernen maschinellen Geschirreinigern, den 3in1-Reinigern, sind die drei Funktionen des Reinigens, des Klarspülens und der Wasserenthärtung in einer einzigen Reinigerformulierung vereint, so daß für den Verbraucher sowohl das Nachfüllen von

Salz (bei Wasserhärten von 1 bis 3) als auch von Klarspülmittel überflüssig wird. Zur Bindung der härtebildenden Calcium- und Magnesiumionen im Hauptspülgang wird diesen Reinigern üblicherweise Natrium- oder Kaliumtripolyphosphat zugesetzt. Doch aus dem Zusatz dieser Phosphate resultieren gerade im Klarspülgang, wenn ihre Kon-

5 zentration reduziert ist, Calcium- und Magnesiumphosphatbeläge auf dem Spülgut.

In der WO-A-01/96514 werden Belagsinhibitoren auf der Basis von Copolymeren aus olefinisch ungesättigten carboxylgruppenhaltigen Monomeren und copolymerisierbaren sulfonierten und/oder copolymerisierbaren nichtionischen Monomeren beschrieben, die

10 zumindest teilweise im vorletzten Spülgang des Geschirrspülcyclus freigesetzt werden. Copolymere, die neben Acrylsäure auch Methacrylsäure enthalten, werden jedoch weder explizit offenbart noch als bevorzugt hervorgehoben. Zudem werden alle Copolymere durch Copolymerisation entsprechend funktionalisierter Monomere, also z.B. von Acrylsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, hergestellt. Diese Copolymere

15 sind auch aus der EP-A-851 022 als Calciumphosphatbeläge inhibierende Zusätze zu Klarspülern bekannt.

Gemäß der EP-A-877 002 eignen sich durch Copolymerisation stark saurer und schwach saurer Säuremonomere erhaltene Copolymere zur Inhibierung von (Poly)-

20 Phosphatbelägen in wäßrigen Systemen. Explizit offenbart werden wiederum nur Copolymere aus Acrylsäure und 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure.

Weiterhin ist aus der US-A-4 801 388 die Verwendung von durch Copolymerisation von (Meth)Acrylsäure mit (Meth)Acrylamidoalkansulfonsäuren hergestellten Copolymeren

25 als Inhibitoren von Phosphatbelägen bekannt. Die explizit offenbarten Copolymere enthalten jedoch kein Methacrylmonomer. Bevorzugt sind Terpolymere, die zusätzlich Acrylamid einpolymerisiert enthalten.

In den WO-A-02/04583 und 03/06594 werden 2in1- und 3in1-Geschirrspülmittel beschrieben, die durch Copolymerisation von ungesättigten Carbonsäuren mit sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren erhaltene Copolymere in Kombination mit größeren Mengen von nichtionischen Tensiden und/oder Polycarbonsäuren zur fleckenfreien Trocknung des Spülguts enthalten. Für bevorzugte Copolymere sind als Monomere Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure sowie u.a. 1-(Meth)Acrylamido-1-propan-

30 sulfonsäure und 2-(Meth)Acrylamido-2-propansulfonsäure genannt. Diese Copolymere können gemäß WO-A-02/26926 auch in Wasch- und Reinigungsmitteltabletten mit hohem Gehalt an nichtionischen Tensiden eingesetzt werden.

Schließlich ist aus der US-A-4 604 431 die polymeranaloge Reaktion von Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure mit Aminoalkansulfonsäuren zur teilweisen Überführung der Carboxylgruppen in Amidoalkylsulfonsäuregruppen bekannt. Explizit offenbart wird die Umsetzung von Polyacrylsäure mit Aminoethansulfonsäure (Taurin).

40

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Additive bereitzustellen, die sich durch vorteilhafte Anwendungseigenschaften, insbesondere durch ihre belagsinhibierende Wirkung und breite Einsetzbarkeit im Bereich der maschinellen Geschirreinigung, auszeichnen.

5

Demgemäß wurden Copolymere von

(A1) 70 bis 100 mol-% mindestens zweier verschiedener monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuremonomere und

10

(A2) 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer nichtionischer Monomere,

gefunden, die mit

15

(B) 5 bis 30 mol-%, bezogen auf die im Copolymer aus den Monomeren (A1) und gewünschtenfalls (A2) enthaltenen amidierbaren funktionellen Gruppen, einer Amino-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkansulfonsäure und/oder eines Salzes davon

umgesetzt worden sind.

20

Die erfindungsgemäßen Copolymere werden durch polymeranaloge Reaktion hergestellt, d.h., zunächst werden die Carbonsäuremonomere (A1) und gewünschtenfalls die nichtionischen Monomere (A2) copolymerisiert und erst das erhaltene Copolymer wird zum sulfoalkylamidgruppenhaltigen Copolymer umgesetzt. Sie unterscheiden sich von

25 Copolymeren, die durch Polymerisation von Carbonsäure- und Carbonsäureamidoalkansulfonsäuremonomeren hergestellt worden sind, da durch die unterschiedliche Reaktivität der eingesetzten Monomere eine jeweils spezifische Anordnung der funktionellen Gruppen am Polymerrückgrat bewirkt wird.

30

Für die erfindungsgemäßen Copolymere bevorzugte Carbonsäuremonomere (A1) gehören der Gruppe der monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Monocarbonsäuren, der monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren und ihrer Anhydride und der Salze der Mono- und Dicarbonsäuren an.

35

Als Beispiele für geeignete Monomere (A1) seien im einzelnen genannt: Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Ethylpropensäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure sowie Itaconsäure, Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid, wobei Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure(anhydrid) bevorzugt und Acrylsäure und Methacrylsäure besonders bevorzugt sind.

40

Selbstverständlich können die Carbonsäuremonomere (A1) auch in Form ihrer Salze zum Einsatz kommen. Bevorzugt sind wasserlösliche Salze, insbesondere die Alkali-

metallsalze, vor allem die Natrium- und Kaliumsalze, sowie die Ammoniumsalze, wobei die Natriumsalze besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Copolymere können noch ein oder mehrere nichtionische Monomere (A2) einpolymerisiert enthalten.

Als nichtionische Comonomere (A2) seien beispielhaft aufgeführt:

- 10 - Ester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, vor allem Acrylsäure und Methacrylsäure, mit einwertigen C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoholen; sowie Hydroxyalkylester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, vor allem Acrylsäure und Methacrylsäure, mit zweiwertigen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, sec.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Cetyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat und Stearyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat und Hydroxybutyl(meth)acrylat;
- 20 - Amide von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, vor allem Acrylsäure und Methacrylsäure, mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylaminen und Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminen, wie N-Methyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, N-tert.-Butyl(meth)acrylamid, N-tert.-Octyl(meth)acrylamid und N-Undecyl(meth)acrylamid, sowie (Meth)Acrylamid;
- 25 - Vinylester von gesättigten C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Carbonsäuren, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>-Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat und Vinyllaurat;
- 30 - Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylether, insbesondere Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinyl-n-propylether, Vinylisopropylether, Vinyl-n-butylether, Vinylisobutylether, Vinyl-2-ethylhexylether und Vinyloctadecylether;
- 35 - N-Vinylamide und N-Vinyllactame, wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon und N-Vinylcaprolactam;
- 40 - aliphatische und aromatische Olefine, wie Ethylen, Propylen, C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>- $\alpha$ -Olefine, insbesondere C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>- $\alpha$ -Olefine, z.B. Butylen, Isobutylen, Diisobuten, Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol, sowie auch Diolefine mit einer aktiven Doppelbindung, z.B. Butadien;
- ungesättigte Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril.

Sind die Monomere (A2) in den erfindungsgemäßen Copolymeren enthalten, so beträgt ihr Gehalt üblicherweise 0,5 bis 30 mol-%, vorzugsweise 1 bis 10 mol-%, bezogen auf das Copolymer aus (A1) und (A2).

- 5 Bevorzugt basieren die erfindungsgemäßen Copolymere jedoch auf einem nur aus den Monomeren (A1) und besonders bevorzugt nur aus Methacrylsäure, Acrylsäure und/oder Maleinsäure aufgebauten Copolymer.

- 10 Ganz besonders bevorzugt sind Copolymere von Methacrylsäure und Acrylsäure. In der Regel beträgt das Molverhältnis Methacrylsäure und Acrylsäure dabei 10 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 9 : 1 bis 1 : 3, vor allem 9 : 1 bis 1 : 2.

- 15 Die erfindungsgemäßen Copolymere von Monomeren (A1) und gewünschtenfalls Monomeren (A2) sind mit einer Amino-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkansulfonsäure und/oder einem Salz dieser Säure (B) umgesetzt, wodurch ein Teil der im Copolymer enthaltenen amidierbaren funktionellen Gruppen in die entsprechenden N-Sulfoalkylamidgruppen überführt worden ist. Dabei handelt es sich insbesondere um die Carboxylgruppen der Monomere (A1). Enthalten die Copolymere auch nichtionische Monomere (A2) mit Ester- oder Amidgruppen, so können auch diese amidiert bzw. umamidiert werden.

- 20 Geeignete Amino-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkansulfonsäuren (B) sind Aminomethansulfonsäure und 2-Aminoethansulfonsäure, wobei 2-Aminoethansulfonsäure bevorzugt ist.

- 25 Die Aminoalkansulfonsäuren (B) können in freier Form oder als Salze eingesetzt werden. Als Salze sind wiederum die Alkalimetallsalze, insbesondere die Natriumsalze, bevorzugt. Selbstverständlich können auch Mischungen von 2-Aminoethansulfonsäure und Aminomethansulfonsäure verwendet werden.

- 30 Erfindungsgemäß sind die Copolymere aus den Monomeren (A1) und gewünschtenfalls (A2) mit 5 bis 30 mol-%, bevorzugt mit 6 bis 17 mol-%, besonders bevorzugt mit 7 bis 14 mol-%, Aminoalkansulfonsäure, jeweils bezogen auf die im Copolymer aus (A1) und gewünschtenfalls (A2) enthaltenen amidierbaren funktionellen Gruppen, umgesetzt.

- 35 Dementsprechend weisen die erfindungsgemäßen Copolymere eine Zusammensetzung von 65 bis 97 mol-%, insbesondere 73 bis 97 mol-%, vor allem 80 bis 95 mol-%, der Monomere (A1) und gewünschtenfalls (A2) und 3 bis 35 mol-%, insbesondere 3 bis 27 mol-%, vor allem 5 bis 20 mol-%, der Aminoalkansulfonsäure (B) auf.

- 40 Die erfindungsgemäßen Copolymere haben in der Regel ein mittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 3 000 bis 50 000, bevorzugt von 10 000 bis 35 000 und besonders be-

vorzugt von 15 000 bis 25 000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie bei Raumtemperatur mit wäßrigem Elutionsmittel).

5 Der K-Wert der Copolymere liegt üblicherweise bei 12 bis 40, insbesondere bei 15 bis 32, vor allem bei 18 bis 30 (gemessen in 1 gew.-%iger wäßriger Lösung bei einem pH-Wert von 7,2 und 25°C, nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58-64 und 71-74 (1932)).

10 Die erfindungsgemäßen Copolymere sind vorteilhaft nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) mindestens zwei der Monomere (A1) und gewünschtenfalls ein oder mehrere der Monomere (A2) radikalisch miteinander copolymerisiert und
- 15 b) das in Schritt a) erhaltene Copolymer mit einer Amino-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkansulfonsäure und/oder einem Salz dieser Säure umsetzt.

20 In Schritt a) kann dabei nach allen bekannten radikalischen Polymerisationsverfahren gearbeitet werden. Neben der Polymerisation in Substanz sind insbesondere die Verfahren der Lösungspolymerisation und der Emulsionspolymerisation zu nennen, wobei die Lösungspolymerisation bevorzugt ist.

25 Die Polymerisation wird vorzugsweise in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Sie kann jedoch auch in alkoholischen Lösungsmitteln, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und vorzugsweise Isopropanol, oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser, vor allem Mischungen von Wasser und Isopropanol, vorgenommen werden.

30 Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich sowohl thermisch als auch photochemisch (Photoinitiatoren) zerfallende und dabei Radikale bildende Verbindungen.

35 Unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren sind Initiatoren mit einer Zerfallstemperatur im Bereich von 20 bis 180°C, insbesondere von 50 bis 90°C, bevorzugt. Beispiele für geeignete thermische Initiatoren sind anorganische Peroxoverbindungen, wie Peroxodisulfate (Ammonium- und vorzugsweise Natriumperoxodisulfat), Peroxosulfate, Percarbonate und Wasserstoffperoxid; organische Peroxoverbindungen, wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexa-

40

noat und Diisopropylperoxidicarbamat; Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid.

5 Diese Initiatoren können in Kombination mit reduzierenden Verbindungen als Starter/Regler-Systeme zum Einsatz kommen. Als Beispiele für derartige reduzierende Verbindungen seien phosphorhaltige Verbindungen, wie phosphorige Säure, Hypophosphite und Phosphinate, schwefelhaltige Verbindungen, wie Natriumhydrogensulfit, Natriumsulfit und Natriumformaldehydsulfoxilat, sowie Hydrazin genannt.

10 Beispiele für geeignete Photoinitiatoren sind Benzophenon, Acetophenon, Benzoin-ether, Benzylalkylketone und deren Derivate.

Vorzugsweise werden thermische Initiatoren eingesetzt, wobei anorganische Peroxoverbindungen, insbesondere Natriumperoxodisulfat (Natriumpersulfat) und Wasserstoffperoxid, bevorzugt sind.

15

Vorteilhaft kommen die Peroxoverbindungen in Kombination mit schwefelhaltigen Reduktionsmitteln, insbesondere Natriumhydrogensulfit, als Redoxinitiatorsystem zum Einsatz. Bei Verwendung dieses Starter/Regler-Systems werden Copolymere erhalten, die als Endgruppen  $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$  und/oder  $-\text{SO}_4^- \text{Na}^+$  enthalten und sich durch besondere Reinigungskraft und belagsinhibierende Wirkung auszeichnen können.

20

Alternativ können auch phosphorhaltige Starter/Regler-Systeme verwendet werden, z.B. Hypophosphite/Phosphinate.

25

Die Mengen Photoinitiator bzw. Starter/Regler-System sind auf die jeweils verwendeten Monomere abzustimmen. Wird beispielsweise das bevorzugte System Peroxodisulfat/Hydrogensulfit verwendet, so werden üblicherweise 2 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%, Peroxodisulfat und in der Regel 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, Hydrogensulfit, jeweils bezogen auf die Summe der Monomere, eingesetzt.

30

Gewünschtenfalls können auch Polymerisationsregler zum Einsatz kommen. Geeignet sind die dem Fachmann bekannten Verbindungen, z.B. Schwefelverbindungen, wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure und Dodecylmercaptan.

35

Wenn Polymerisationsregler verwendet werden, beträgt ihre Einsatzmenge in der Regel 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Monomere.

40

Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel bei 30 bis 200°C, bevorzugt bei 50 bis 150°C und besonders bevorzugt bei 80 bis 130°C.

Die Polymerisation wird vorzugsweise unter Schutzgas, wie Stickstoff oder Argon, vorgenommen und kann unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden, bevorzugt wird sie jedoch in geschlossenem System unter dem sich entwickelnden Eigendruck vorgenommen.

5

Das erfindungsgemäße Copolymer wird in Schritt a) vorzugsweise in Form einer Polymerlösung erhalten, die einen Feststoffgehalt von üblicherweise 10 bis 70 Gew.-% aufweist.

10

In Schritt b) wird das in Schritt a) erhaltene Copolymer, bevorzugt in Form der anfallenden Lösung, in einer polymeranalogen Reaktion mit (B) der Aminoalkansulfonsäure und/oder einem Salz dieser Säure umgesetzt, wodurch ein Teil der im Copolymer enthaltenen amidierbaren funktionellen Gruppen in die entsprechenden N-Sulfoalkylamidgruppen überführt wird.

15

Zweckmäßigerweise wird die Copolymerlösung zunächst durch Zugabe einer Base auf einen pH-Wert von vorzugsweise 2,0 bis 9,0, insbesondere 4,0 bis 7,5, vor allem 4,5 bis 7, eingestellt. Hierfür eignen sich prinzipiell alle organischen und anorganischen Basen, bevorzugt werden jedoch wäßrige Lösungen von Alkalimetallhydroxiden, z.B.

20

Natronlauge, eingesetzt.

Die Einsatzmenge an Aminoalkansulfonsäure wird dabei so gewählt, daß das Molverhältnis von im Copolymer enthaltenen amidierbaren funktionellen Gruppen zu Aminoalkansulfonsäure bei in der Regel 19 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 15 : 1 bis 5 : 1 und besonders bevorzugt 13 : 1 bis 6 : 1 liegt.

25

Die Amidierungstemperatur beträgt in der Regel 140 bis 250°C, bevorzugt 165 bis 200°C und besonders bevorzugt 165 bis 200°C.

30

Die Amidierung wird ebenfalls zweckmäßigerweise unter Schutzgas, wie Stickstoff oder Argon, durchgeführt, wobei unter Normaldruck oder vorzugsweise jedoch unter dem sich in geschlossenem System entwickelnden Eigendruck gearbeitet wird (Druck von im allgemeinen 1 bis 25 bar, insbesondere 5 bis 17 bar, vor allem 7 bis 13 bar).

35

Wenn für die Anwendung gewünscht, können die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere vorzugsweise anfallenden wäßrigen Lösungen durch Zugabe von organischen oder insbesondere anorganischen Basen, insbesondere von Natronlauge, neutralisiert oder teilneutralisiert, d.h. auf einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 8, vorzugsweise von 4,5 bis 7,5, eingestellt, werden.

40

Die erfindungsgemäßen Copolymere eignen sich hervorragend als Zusatz in Wasch-, Reinigungs- und Klarspülmitteln.



Besonders vorteilhaft können sie in Reinigungs- und Klarspülmitteln für maschinelle Geschirrspüler eingesetzt werden. Sie zeichnen sich dabei vor allem durch ihre belagsinhibierende Wirkung sowohl gegenüber anorganischen als auch organischen Be-  
5 lägen aus, so daß sie sich sowohl für den Einsatz in den getrennt dosierten Klarspülern als auch für den Einsatz in die Klarspülfunktion mitefüllenden 2in1- und 3in1-Geschirreinigern eignen.

Ihre Einsatzmengen liegen üblicherweise bei 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis  
10 10 Gew.-%, in Reinigertabletten und Reinigerpulvern und in der Regel bei 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 6 Gew.-% in Klarspülern, jeweils bezogen auf die Reiniger- bzw. Klarspülerformulierung.

Die erfindungsgemäßen Copolymere wirken inhibierend sowohl für Beläge, die durch  
15 die Bestandteile der Reinigerformulierung, die die Wasserhärte erniedrigen sollen, hervorgerufen werden, wie Beläge von Calcium- und Magnesiumphosphat, Calcium- und Magnesiumsilikat und Calcium- und Magnesiumphosphonat, als auch für Beläge, die aus den Schmutzbestandteilen der Spülflotte stammen, wie Fett-, Eiweiß- und Stärkebeläge. Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere verbessern durch ihre belags-  
20 inhibierende Wirkung das Reinigungsergebnis nachhaltig. Zusätzlich begünstigen sie bereits in geringen Konzentrationen das Abfließen des Wassers vom Spülgut, so daß der Anteil an Klarspültensiden im Geschirrspülmittel reduziert werden kann. Bei Anwendung der beanspruchten Copolymere werden dementsprechend besonders klare Gläser und hochglänzende Metallbesteckteile erhalten, insbesondere auch dann, wenn  
25 der Geschirrspüler ohne Regeneriersalz zur Wasserenthärtung betrieben wird.

Die erfindungsgemäßen Copolymere können direkt in Form der bei der Herstellung anfallenden wäßrigen Lösungen als auch in getrockneter, z.B. durch Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung erhaltener Form ein-  
30 gesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymere können beispielsweise folgendermaßen zur Anwendung kommen:

- 35 - Gelöst in einer Klarspülformulierung, die in der Geschirrspülmaschine zu Beginn des Klarspülgangs automatisch dosiert wird.
- Als nach einem der oben beschriebenen Verfahren erhaltener Feststoff, der zusätzlich mit einer unter den Klarspülbedingungen (Temperatur, pH-Wert, Restkonzentration an Reinigungsmittelkomponenten im Klarspülgang) löslichen Be-  
40 schichtung versehen ist oder in eine unter diesen Bedingungen löslichen Matrix

eingebaut ist und mit dem Reinigungsmittel in die Maschine eingebracht wird, jedoch erst im Klarspülgang freigesetzt wird.

5 Als Beschichtungsmaterial eignet sich hierfür z.B. durch unvollständige Hydrolyse von Polyvinylacetat hergestellter Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad von in der Regel 88 bis 98%, bevorzugt 89 bis 95%, besonders bevorzugt 91 bis 92%).

10 Als Matrixmaterial sind beispielsweise Gelatine, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Cellulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate und Mischungen dieser Materialien geeignet.

- Formuliert in den Klarspülkern einer Geschirrspülmitteltablette, aus dem sie gezielt im Klarspülgang freigesetzt werden.

## 15 Beispiele

### I) Herstellung von erfindungsgemäßen Copolymeren

#### Beispiel 1

20

#### a) Copolymerisation

25 In einem Reaktor mit Rührer, Stickstoffzufuhr, Rückflußkühler und Dosiervorrichtung wurden 324 g Wasser unter Stickstoff auf 100°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurden ein Gemisch aus 107 g Acrylsäure und 242 g Methacrylsäure in 230 g Wasser und parallel dazu eine Lösung von 14 g Natriumperoxodisulfat in 78 g Wasser kontinuierlich in 4 h zudosiert. Nach einstündigem Nachrühren bei 100°C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

30 Es wurde eine klare Copolymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 35 Gew.-% erhalten. Der K-Wert des Copolymers betrug 50 (1 gew.-%ig in Wasser, pH-Wert 7, 25°C).

#### b) Amidierung

35 In einem druckstabilen Reaktionskessel mit Rührer, Stickstoffzufuhr, Temperaturfühler, Druckanzeige und Entlüftungsmöglichkeit wurde eine Mischung aus 1000 g der in Schritt a) erhaltenen und auf einen Feststoffgehalt von 25 Gew.-% verdünnten Copolymerlösung und 43,5 g 2-Aminoethansulfonsäure (Taurin) durch Zugabe von 183,0 g 50 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6 eingestellt. Nach dreimaligem  
40 Spülen mit Stickstoff und Verschließen des Kessels wurde das Gemisch unter Rühren auf eine Innentemperatur von 180°C erhitzt, wobei sich ein Druck von ca. 12 bar aufbaute. Nach fünfstündigem Rühren bei 180°C wurde das Reaktionsgemisch ohne Ent-

spannung auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Kessel wurde dann geöffnet. Durch Zugabe von 14,0 g 50 gew.-%iger Natronlauge wurde anschließend ein pH-Wert von 7,2 eingestellt.

- 5 Es wurde eine klare gelbe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 31,7 Gew.-% erhalten. Der K-Wert des amidierten Copolymers betrug 23,8 (1 gew.-%ig in 3 gew.-%iger wäßriger NaCl-Lösung, pH-Wert 7,2, 25°C).

#### Beispiel 2

10

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden in Schritt b) 33,4 g Taurin sowie vor der Umsetzung 173 g und nach der Umsetzung 18,9 g 50 gew.-%ige Natronlauge eingesetzt.

- 15 Es wurde eine klare gelbe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% erhalten. Der K-Wert des amidierten Copolymers betrug 24,9 (1 gew.-%ig in 3 gew.-%iger wäßriger NaCl-Lösung, pH-Wert 7,2, 25°C).

#### Beispiel 3

20

##### a) Copolymerisation

- 25 In einem Reaktor mit Rührer, Stickstoffzufuhr, Rückflußkühler und Dosiervorrichtung wurden 1016 g eines Wasser/Isopropanol-Gemisches (Gew.-Verh. 80/20) unter Stickstoff auf 100°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurden ein Gemisch aus 472 g Acrylsäure und 1102 g Methacrylsäure in 449 g Wasser in 4 h und parallel dazu eine Lösung von 120 g Wasserstoffperoxid (30 gew.-%ig) in 200 g eines Wasser/Isopropanol-Gemisches (Gew.-Verh. 80/20) kontinuierlich in 6 h zudosiert. Mit weiteren 200 g des Wasser/Isopropanol-Gemisches wurde der Zulauf anschließend gespült. Nach ein-
- 30 stündigem Nachrühren bei 100°C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

- Es wurde eine klare Copolymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 34 Gew.-% erhalten. Der K-Wert des Copolymers betrug 75,3 (1 gew.-%ig in Wasser, pH-Wert 7, 25°C).

35

##### b) Amidierung

- 40 In einem druckstabilen Reaktionskessel mit Rührer, Stickstoffzufuhr, Temperaturfühler, Druckanzeige und Entlüftungsmöglichkeit wurde eine Mischung aus 800 g der in Schritt a) erhaltenen und mit 200 g Wasser verdünnten Copolymerlösung und 61,6 g 2-Aminoethansulfonsäure (Taurin) durch Zugabe von 207,0 g 50 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6 eingestellt. Nach dreimaligem Spülen mit Stickstoff und Ver-

schließen des Kessels wurde das Gemisch unter Rühren auf eine Innentemperatur von 180°C erhitzt, wobei sich ein Druck von ca. 9,6 bar aufbaute. Nach fünfstündigem Rühren bei 180°C wurde das Reaktionsgemisch ohne Entspannung auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Kessel wurde dann geöffnet. Durch Zugabe von 6,3 g 96 gew.-%iger Schwefelsäure wurde anschließend ein pH-Wert von 7,2 eingestellt.

Es wurde eine klare gelbe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 34,9 Gew.-% erhalten. Der K-Wert des amidierten Copolymers betrug 55,7 (1 gew.-%ig in Wasser, pH-Wert 7,2, 25°C).

II) Anwendung von erfindungsgemäßen Copolymeren in maschinellen Geschirrspülmitteln

a) Belagsinhibierung

Zur Prüfung ihrer belagsinhibierenden Wirkung wurden die erhaltenen Copolymere zusammen mit einer Geschirrspülmittelformulierung folgender Zusammensetzung eingesetzt:

20	50 Gew.-%	Natriumtripolyphosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )
	27 Gew.-%	Natriumcarbonat
	3 Gew.-%	Natriumdisilikat ( $x \text{Na}_2\text{O} \cdot y \text{SiO}_2$ ; $x/y = 2,65$ ; 80%ig)
	6 Gew.-%	Natriumpercarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ )
	2 Gew.-%	Tetraacetylenhydriamin (TAED)
25	2 Gew.-%	schaumarmes nichtionisches Tensid auf der Basis von Fettalkoholalkoxylaten
	3 Gew.-%	Natriumchlorid
	5 Gew.-%	Natriumsulfat
	2 Gew.-%	Polyacrylsäure-Natriumsalz ( $M_w$ 8 000)

30

Die Prüfung erfolgte bei den folgenden Spülbedingungen ohne Zusatz von Ballastschmutz, wobei weder Klarspüler noch Regeneriersalz eingesetzt wurden:

	Geschirrspüler:	Miele G 686 SC
35	Spülgänge:	2 Spülgänge 55°C Normal (ohne Vorspülen)
	Spülgut:	Messer (WMF Tafelmesser Berlin, Monoblock) und Faßformglasbecher (Matador, Ruhr Kristall)
	Geschirrspülmittel:	21 g
	Copolymer:	4,2 g
40	Klarspültemperatur:	65°C
	Wasserhärte:	25°dH

Die Bewertung des Spülguts erfolgte 18 h nach der Reinigung durch visuelle Abmusterung in einem schwarz lackierten Leuchtkasten mit Halogenspot und Lochblende unter Verwendung einer Notenskala von 10 (sehr gut) bis 1 (sehr schlecht). Die Höchstnote 10 entspricht dabei belags- und tropfenfreien Oberflächen, ab Noten < 5 sind Beläge und Tropfen schon bei normaler Raumbeleuchtung erkennbar, werden also als störend wahrgenommen.

Die erhaltenen Prüfergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zum Vergleich sind dabei die Ergebnisse aufgeführt, die bei Einsatz eines Copolymers von Acrylsäure und 2-Amino-2-methylpropansulfonsäure (Molverhältnis 80 : 20,  $M_w$  20 000) (Vergleichsbeispiel V1) bzw. ohne Einsatz eines zusätzlichen Copolymers erhalten wurden.

Tabelle 1

Copolymer aus Bsp.	Bewertung (Note)	
	Messer	Gläser
1	8,0	8,3
2	7,0	8,8
3	8,3	8,2
V1	7,3	8,3
-	4,0	6,0

#### 15 b) Klarspülwirkung

Zur Prüfung ihrer Klarspülwirkung wurden die erhaltenen Copolymere zusammen mit einer handelsüblichen 3in1-Geschirrspülformulierung in Tablettenform (Somat) eingesetzt, wobei die Copolymere erst im Klarspülgang zugesetzt wurden, um eine verzögerte Freigabe von weiterem Copolymer zu simulieren.

Die Prüfung wurde jedoch in Gegenwart von IKW-Ballastschmutz (SÖFW-Journal, 124. Jahrgang, 14/98, S. 1029) unter folgenden Spülbedingungen vorgenommen:

25	Geschirrspüler:	Miele G 686 SC
	Spülgänge:	1 Spülgang, 55°C
	Spülgut:	Messer (WMF Tafelmesser Berlin, Monoblock); Gläser (Willy, 0,3 l); schwarze Dessertteller (Keramik); schwarze Kunststoffteller (SAN); EMSA Superline - Box (Deckel PE blau, Dose PP transparent)
30	Geschirrspülmittel:	1 Tablette Somat 3in1
	Ballastschmutz:	Zugabe 50 g im Hauptspülgang, 2 g im Klarspülgang
	Copolymer:	210 mg im Klarspülgang
	Klarspültemperatur:	65°C
35	Wasserhärte:	21°dH

- Nach Ende des Spülgangs wurde die Tür geöffnet und das Geschirr bei geöffneter Maschinentür 60 min trocknen gelassen. Die Bewertung des Spülguts erfolgte im Anschluß daran durch visuelle Abmusterung in dem unter a) beschriebenen Leuchtkasten unter Verwendung einer Notenskala von 0 (sehr schlecht; sehr starke Bildung von getrockneten Tropfen (Spotting), d.h. mehr als 50% der Oberfläche mit getrockneten Tropfen belegt, starke Bildung von flächigen Belägen (Filming)) bis 4 (sehr gut, keine Spots, kein Filming).
- 10 Die erhaltenen Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt, wobei wiederum zum Vergleich die Ergebnisse mit Copolymer V1 und ohne Zusatz von Copolymer aufgeführt sind.

Tabelle 2

Copolymer aus Bsp.	Bewertung (Note)		
	Messer, Gläser, Keramikteller		Kunststoffteile
	Spotting	Filming	Spotting
1	2,2	2,9	1,2
2	1,8	3,2	1,2
V1	1,7	2,9	1,1
-	1,8	2,0	0,8

## Patentansprüche

1. Copolymere von
  - 5 (A1) 70 bis 100 mol-% mindestens zweier verschiedener monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuremonomere und
  - (A2) 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer nichtionischer Monomere,
  - 10 die mit
  - (B) 5 bis 30 mol-%, bezogen auf die im Copolymer aus den Monomeren (A1) und gewünschtenfalls (A2) enthaltenen amidierbaren funktionellen Gruppen, einer Amino-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkansulfonsäure und/oder eines Salzes davon
  - 15 umgesetzt worden sind.
2. Copolymere nach Anspruch 1, die als Komponente (A1) mindestens zwei Monomere aus der Gruppe der monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Monocarbonsäuren, der monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren und ihrer Anhydride und der Salze dieser Säuren einpolymerisiert enthalten.
- 20 3. Copolymere nach Anspruch 1 oder 2, die nur aus den Monomeren (A1) aufgebaut sind.
- 25 4. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, die als Monomere (A1) Methacrylsäure, Acrylsäure und/oder Maleinsäure einpolymerisiert enthalten.
5. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 4, die als Monomere (A1) Methacrylsäure und Acrylsäure im Molverhältnis 9 : 1 bis 1 : 2 einpolymerisiert enthalten.
- 30 6. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei denen als Komponente (B) 2-Aminoethansulfonsäure und/oder ein Salz dieser Säure eingesetzt worden ist.
- 35 7. Verfahren zur Herstellung von Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) mindestens zwei der Monomere (A1) und gewünschtenfalls ein oder mehrere der nichtionischen Monomere (A2) radikalisch miteinander copolymerisiert und
  - 40

## 16

- b) das in Schritt a) erhaltene Copolymer mit einer Amino-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkansulfonsäure und/oder einem Salz dieser Säure umgesetzt.
8. Verwendung von Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Zusatz zu  
5 Wasch-, Reinigungs- und Klarspülmitteln.
9. Verwendung von Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als belagsinhibierender Zusatz zu Reinigungs- und Klarspülmitteln für maschinelle Geschirrspüler.
- 10 10. Wasch-, Reinigungs- und Klarspülmittel, die Copolymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Zusatz enthalten.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/007863

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F220/00 C08F8/36 C08F8/32 C11D3/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 604 431 A (FONG DODD W ET AL) 5 August 1986 (1986-08-05) the whole document -----	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 November 2004

Date of mailing of the international search report

12/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Trauner, H-G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2004/007863

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4604431	A	05-08-1986	CA 1239743 A1	26-07-1988
			JP 6025218 B	06-04-1994
			JP 62127303 A	09-06-1987
<hr/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007863

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F220/00 C08F8/36 C08F8/32 C11D3/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 604 431 A (FONG DODD W ET AL) 5. August 1986 (1986-08-05) das ganze Dokument -----	1-7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

5. November 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

12/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Trauner, H-G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007863

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4604431 A	05-08-1986	CA 1239743 A1	26-07-1988
		JP 6025218 B	06-04-1994
		JP 62127303 A	09-06-1987
<hr/>			